

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-508630

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 18/83

C 0 8 G 18/83

18/06

18/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平9-504761  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 1月5日  
(86) 国際出願番号 PCT/EP 96/02705  
(87) 国際公開番号 WO 97/02304  
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月23日  
(31) 優先権主張番号 19524045. 6  
(32) 優先日 1995年7月1日  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, MX, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト  
ドイツ国、D-67056、ルートヴィッヒスハーフェン  
(72) 発明者 ブルフマン, ベルント  
ドイツ国、D-67069、ルートヴィッヒスハーフェン、ギゼルヘルシュトラッセ、79  
(72) 発明者 ヴィンゲルター, フランク  
ドイツ国、D-67063、ルートヴィッヒスハーフェン、ロレスシュトラッセ、13  
(74) 代理人 弁理士 田代 丞治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高官能化ポリウレタン

(57) 【要約】

本発明は、官能基A (B)。(但し、AがNCO基又はNCO基と反応性のある基を表し、BがNCO基又はNCO基と反応性のある基を表し、AがBと反応性を示し、そしてnが正数で、少なくとも2である) 含む分子から合成された高官能化ポリウレタンに関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 官能基A (B)<sub>n</sub>。(但し、AがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、BがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、AはBに反応性を示し、そしてnが正数で、少なくとも2である)を含む分子から合成された高官能化ポリウレタン。

2. 少なくとも2個の官能基B'を含む反応開始剤核の各官能基B'に、官能基A (B)<sub>n</sub>を含む分子を付加し、さらに各末端基Bに官能基A (B)<sub>n</sub>を含む分子を付加すること等により(但し、AがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、B及びB'がNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、AはB及びB'に反応性を示し、そしてnが正数で、少なくとも2である)樹枝状に合成された高官能化ポリウレタン。

3. 官能基A (B)<sub>n</sub>。(但し、AがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、BがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、AはBに反応性を示し、そしてnが正数で、少なくとも2である)含む分子を、ポリイソシアネートの重付加法により互いに反応させることを特徴とする請求項1に記載の高官能化ポリウレタンを製造する方法。

4. 少なくとも2個の官能基B'を含む反応開始剤核の各官能基B'に、官能基A (B)<sub>n</sub>を含む分子を付加して(但し、AがNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、B及びB'がNC O基又はNC O基と反応性のある基を表し、AはB及びB'に反応性を示し、そしてnが正数で、少なくとも2である)、この付加により、付加される分子の官能基BをAと反応することができない形に転化し;この付加後、官能基Bを再びAと反応する形に転化し;同様に、順に官能基A (B)<sub>n</sub>を含む分子を各反応基Bに付加し;そしてこの工程を所望の官能性が得られるまで或いは更なる分子の付加がもはや立体的或いは他の理由のためもはや不可能となるまで続けることからなる請求項2に記載の高官能化ポリウレタン

を製造する方法。

5. BとB'がNC O基である請求項4に記載の方法。

6. NC O基が、ブロック化によりNC O基と反応性のある基と反応することが

できない形に転化されている請求項5に記載の方法。

7. ブロック化がウレタジオンの形成により行われる請求項6に記載の方法。

8. ブロック化がオキシム形成により行われる請求項6に記載の方法。

9. 官能基BとB'がNCO基と反応性のある基である請求項4に記載の方法。

10. 官能基BとB'がアミノ基である請求項9に記載の方法。

11. 官能基BとB'がヒドロキシル基である請求項9に記載の方法。

12. 反応開始剤核として、アンモニア又は少なくとも2官能性アミンを使用する請求項10に記載の方法。

13. 反応開始剤核として、脂肪族、環式脂肪族或いは芳香族のジオール、トリオール、テトラオール又は糖アルコールを使用する請求項11に記載の方法。

14. 官能基BがH-官能性基である請求項4に記載の方法。

15. 官能基Bがアミノ基である請求項14に記載の方法。

16. 官能基Bがヒドロキシル基である請求項14に記載の方法。

17. 基Bのブロック化がケタール化或いはアセタール化により行われる請求項16に記載の方法。

18. 官能基A(B)<sub>n</sub>。(但し、AがH-官能性基を表し、BがNCO基を表し、そしてnが正数で、少なくとも2である)を含む化合物。

19. 官能基A(B)<sub>n</sub>。(但し、AがNCO基を表し、BがH-官能性基を表し、そしてnが正数で、少なくとも2である)を含む化合物。

20. ジイソシアネートのNCO基を、少なくとも3個のH-官能性基を含む化合物のそのH-官能性基と反応させることにより製造することができる請求項19に記載の化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 高官能化ポリウレタン

本発明は、高官能、高分岐ポリウレタン、その製造方法、この種のポリウレタンを製造するためのモノマーに関する。

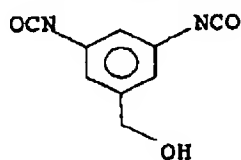
高度に官能化された分子、即ちデンドライマー (dendrimers) 又はアルボロレス (arboroles)、そして高分岐重合体は超分岐重合体とも呼ばれ、最近化学及び薬学において注目されている。

デンドライマーは、三次元、高度に規則的に、高度に分岐したオリゴマー及び高分子化合物である。それは、小さな分子から出発して、反応を逐次連続的に繰り返すことより形成される。この方法では、ますます高い分岐が、それぞれの場合において、官能基である末端で形成される。そしてその末端の官能基は、順にさらなる分岐の開始点となる。

デンドライマーの記載は、トマリア等 (D.A. Tomalia, A.M. Naylor, W.A. Goddard III, *Angew. Chem.*, 1990, 102, 119-157) に見られる。

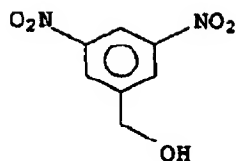
高分岐ポリウレタンは、スピンドラー等 (R. Spindler, J.M.J. Frechet, *J. Chem Soc. Perkin Trans. I*, 1993, 913) に記載されている。

ここで使用されるモノマーは下記の構造式を有する。



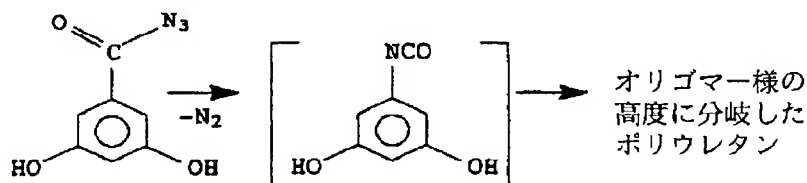
イソシアネート末端の高分岐ポリウレタンは、このモノマーの付加重合反応により製造することができる。

この場合の問題は、モノマーの製造にある。使用される出発物質は下記の構造を有する化合物である。



まず、ヒドロキシル基を *tert*-ブチルジフェニルシリルクロリドでブロックし、そしてニトロ基を水素化それに続くホスゲン化によりイソシアネート基に転化する。そしてそのイソシアネート基はフェノールでブロックされる。付加反応を行うためには、ブロック剤は除去される。フェノール除去及び極めて高価な *tert*-ブチルジフェニルシリルクロリドの使用が必要なことから、高度に分岐したポリウレタンの製造は記載されている方法では非経済的である。

クマー等(A. Kumar and S. Ramachrishnan, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1993, 1453)は、下記の構造のモノマーから製造される高度に分岐したポリウレタンを記載している。



酸アジドは加熱で窒素を失い、そして即座に転位が起こってイソシアネートを形成する。これはさらに反応してヒドロキシル末端ポリウレタンを与える。

ここでも、酸アジドは容易に分解し、また場合によっては激しい反応を伴うので、出発モノマーの製造が困難である。さらにイソシアネートとフェノール性ヒドロキシル基から形成されるウレタン基は熱に対して不安定である。

本発明の目的は、簡単な製造工程で入手しやすいモノマーから再現性良く製造することができる高度に枝分かれしたポリウレタン及び樹枝状(*dendrimeric*)ポリウレタンを提供することにある。

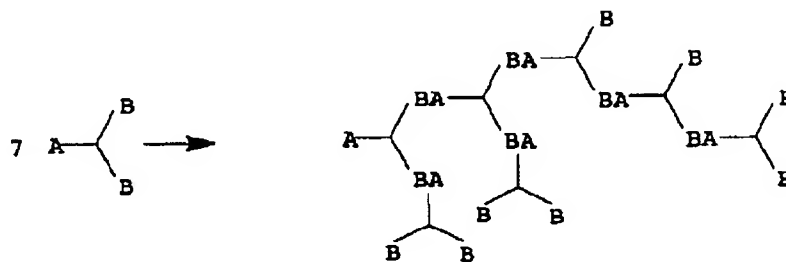
本発明者等は、上記目的が、1個のNCO基とNCO基と反応性のあるn個の基を含むモノマー、あるいはNCO基と反応性のある1個の基とn個のNCO基を含むモノマーの反応により達成されることを見出した。上記NCO基と反応性

のある基は、特にメルカプト基であるが、好ましくはアミノ基又はヒドロキシル基であり、 $n$ は2～5の範囲、さらに好ましくは2～4の範囲、特に2～3の範囲が好ましい。

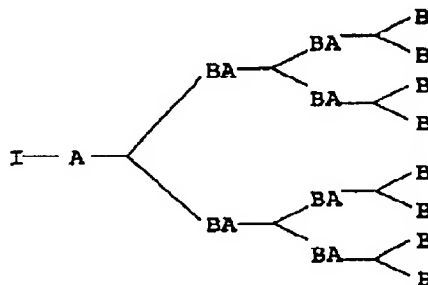
高度に枝分かれしたポリウレタン及び樹枝状ポリウレタンとの差異は、反応開始剤核から出発する樹枝状ポリウレタンでは、規定された反応段階（生成）で殻様に作り上げられ、そして規定されたモル重量を有するが、高度に枝分かれしたポリウレタンの方は不規則に構築され、モル重量分布を有する。

これらの構造の差異は、下記の概略的な代表例に示されている。

モノマー  $AB_2$  から形成された高分岐ポリウレタン：



反応開始剤  $I$  とモノマー  $AB_2$  から形成されたポリウレタンデンドライマー（樹枝状ポリウレタン）：



これに関連して、上記の場合では、 $A$ と $B$ はヒドロキシル基でもイソシアネート基でも良く、 $BA$ はウレタン基で $I$ は反応開始剤核である。官能価によっては、示される様なデンドライマーの枝より多いものでさえ、反応開始剤核 $I$ に付けることができる。

本発明の化合物を製造するために、まず $AB_n$ タイプのモノマーを製造することが必要である。上記 $AB_n$ において、 $A$ と $B$ はそれぞれ、イソシアネート基及

びそれと反応性のあるH-官能基（活性水素を有する官能基）であり、nは2以上の正数、特に2又は3である。

例として、2, 4-トリレンジイソシアネート(TDI)とトリメチロールプロパンに基づくAB<sub>n</sub>モノマーを、まず記載することができる。

最初に、TDIのNCO基の一個にそれ自体公知の方法でキャップされる。これは、例えば、オキシム、フェノールあるいは他の適当なブロック剤との反応により、ウレタジオン(uretdione)を形成させることにより行われる。2個のNCO基の異なった反応性に基づき、2, 4-TDIの場合、4位のNCO基が好ましくブロックされる。

遊離NCO基は、少なくとも3個のH-官能性基を有する化合物、例えばトリメチロールプロパン、グリセロール又はアルカノールアミン（例、ジエタノールアミン）、と反応させることができる。

キャップ剤の除去後、2個のヒドロキシル基と1個のNCO基を有する分子は、その反応手段によって反応させることができ、その結果高分岐ポリウレタン又は樹枝状（デンドリメリック）ポリウレタンが得られる。

同様に、即ちイソシアネート基の一部をキャップし、そしてイソシアネート基の他の部分を少なくとも3個のH-官能性基を反応させることにより得られ、特に全ての脂肪族及び芳香族のジイソシアネート又はポリイソシアネートを反応させることにより1個のNCO基と少なくとも2個のヒドロキシル基を有するモノマーを得ることができる。特に好適なイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2, 4'-MDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4'-MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、水素化MDI(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート(HDI)、2-イ

ソシアネートプロピルシクロヘキシルイソシアネート(IPCI)、2-ブチル

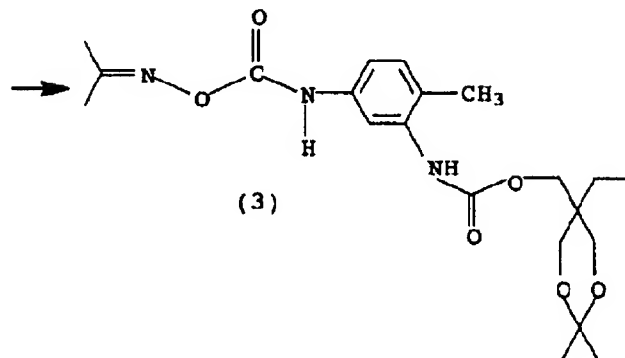
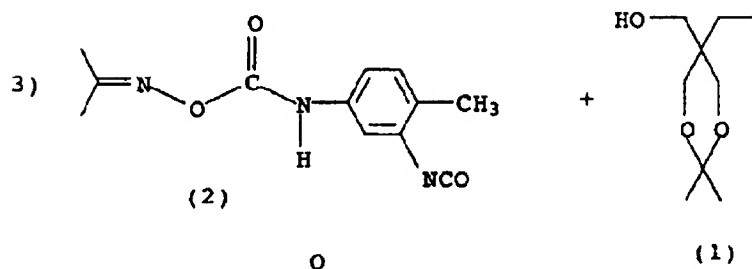
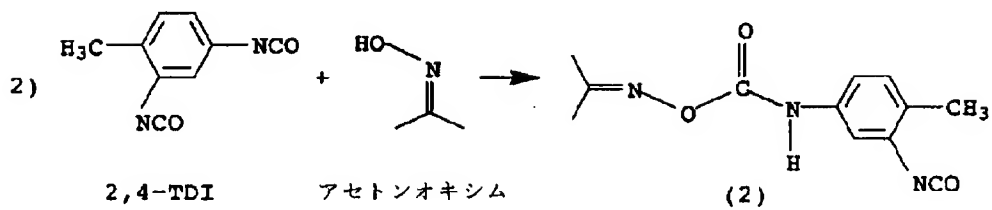
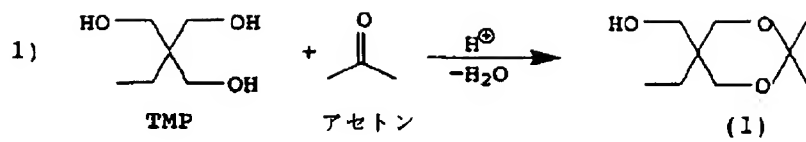
ー2ーエチルペンタエチレンジイソシアネート (BEPDI)、リジンジイソシアネート (LDI)、1, 12ードデシルジイソシアネート、シクロヘキシルー1, 3ー又はー1, 4ージイソシアネート及び2ーメチルペンタメチレンジイソシアネート (MPDI) を挙げることができる。

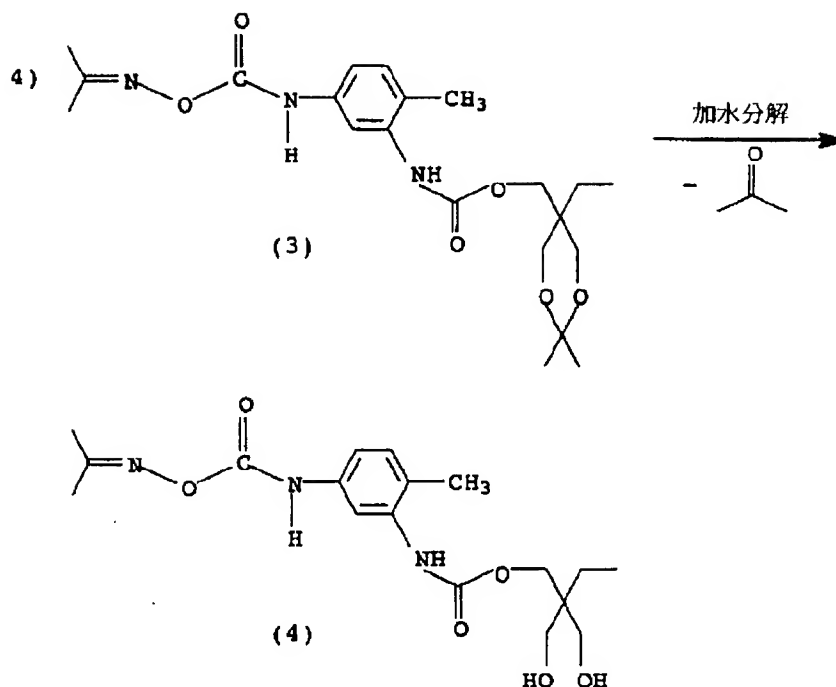
逆に、少なくとも2個のHー官能性基を含む化合物の少なくとも1個のHー官能性基をキャップし、そして遊離 (未反応) のHー官能性基とイソシアネート基と反応させることにより、AB<sub>n</sub>モノマーを製造することも可能である。

多官能アルコールの場合、キャップは、例えば、アセタール或いはケタールの形成により行うことができる。例えば、トリメチロールプロパン或いはグリセロールの2個のヒドロキシル基は、アセトンとの反応によりキャップされ、遊離のヒドロキシル基はイソシアネート基と反応する。

この種のキャップされたトリオールを、4位のNC O基が例えばウレタジオン (uretdione) の形成により或いはアセトンオキシム等のオキシムとの反応により、ブロックされた2, 4ートリレンジイソシアネート (TDI) と反応させた場合、2個のヒドロキシル基及び1個のブロック化NC O基を含むモノマーが高い選択率で得られる。その反応は、トリメチロールプロパン (TMP)、アセトン、2, 4ーTDI 及びアセトンオキシムを用いて概略的に表すことができる：







第1工程で、保護されたトリオール（1）をTMPとアセトンから製造する；即ち、2個のヒドロキシル基がキャップされる。第2の工程（ここでは第1及び第2工程は記載の順序と解釈すべきでない）において、2，4-TDIの1個のNCOはアセトンオキシムでブロックされ、モノイソシアネート（2）が得られる。

これらの2個の出発原料は反応して、2個のキャップされたヒドロキシル基及びキャップされたイソシアネート基を有する化合物（3）を与える。

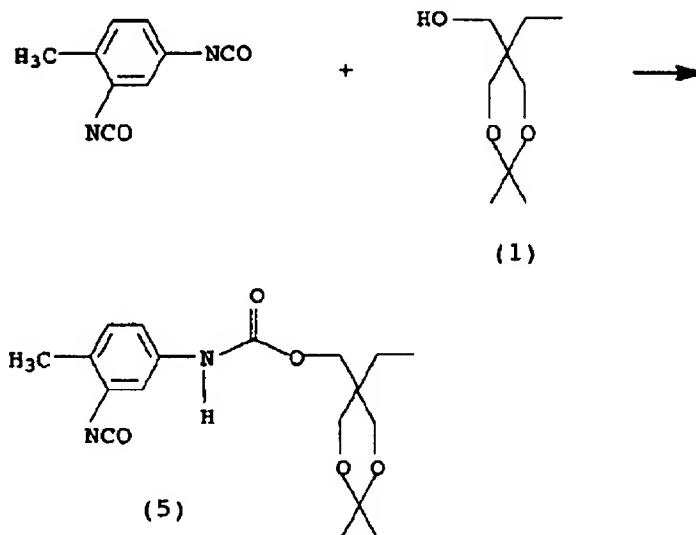
加水分解により、ヒドロキシル基は再び使用できるようにされ（4）、そしてイソシアネート基の遊離後、反応して高分岐又は樹枝状(dendrimeric)ポリウレタンを与えることができるモノマーを得る。

キャップされたトリメチロールプロパンの代わりに、キャップされたグリセロール、N-ヒドロキシアシルオキサゾリジン又はジアルカノールアミンも使用することができる。ジアルカノールアミンを使用する場合、NH基は反応して、OH基のキャップを不要にすることができるものが好ましい。

上記反応は高い選択率で進行する。

異性化合成されたモノマーを、アセトンでキャップされたTMPと2,4-TDIとの反応により得ることができる。

その反応は下記の式に従い進行する：



4位のNCO基の高い反応性を考慮すると、この反応も極めて選択的に進行する。

モノマー同志の反応が起こらずにジオキサンの加水分解を容易にするため、化合物(5)の遊離のNCO基も同様に、上記反応後、例えばオキシムでブロックされるべきである。ジオキサン環の加水分解後、(4)に対して異性関係で合成されたAB<sub>2</sub>モノマーが得られる。

この方法でキャップされたモノマーは、常温で数週間保存でも安定である。

本発明の高分岐又は樹枝状(dendrimeric)ポリウレタンを製造するため、モノマーの官能基を反応が可能となるように活性化させる。

最も簡単な場合では、本発明の高分岐ポリウレタンを一釜(one-pot)法で製造することができる。これを行うには、モノマー分子の官能基を、互いに反応してウレタン基を形成できる様に活性化させる。

得られるオリゴマー又は重合体は通常、固形状態か高粘度状態であるので、反応を溶液で行うことが有利である。適当な溶媒は、溶液でポリウレタンを製造す

る際に通常使用される化合物、特にアセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロホルム、メチレンクロライド、環状脂肪族炭化水素又はトルエンである。反応を促進させるために、通常の公知のウレタン形成触媒、例えば有機錫化合物、を使用することができる。

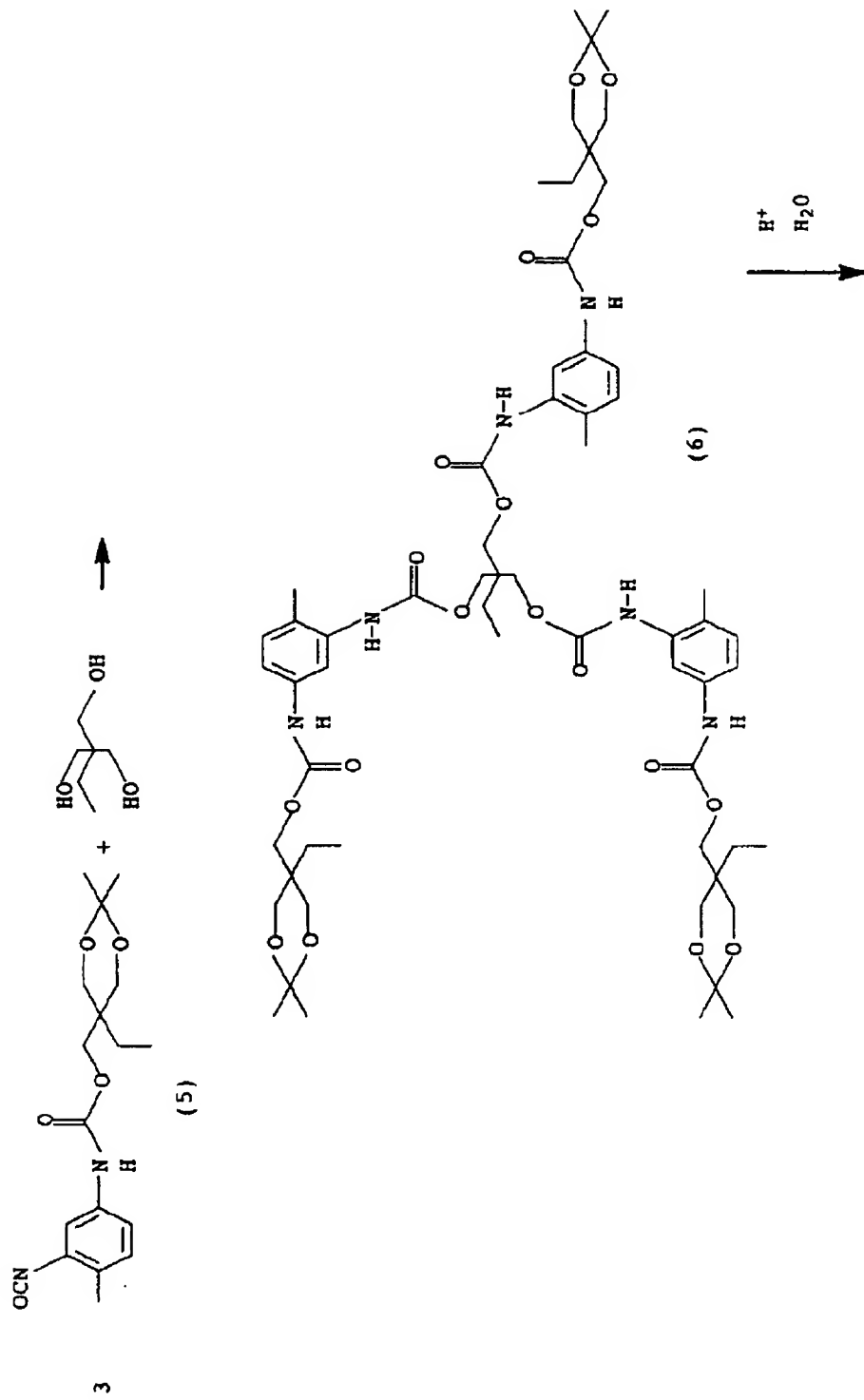
高分岐ポリウレタンは、高粘度状態或いは固形状態の材料である。それらは、沈殿及び濾過により使用された溶媒から分離され、或いは溶媒の蒸留除去により分離される。溶液中に存在しているおそれのある遊離キャップ剤は溶媒と共に除去される。必要であれば、高官能ポリウレタンを、例えば溶媒洗浄、再結晶或いはクロマトグラフィにより、精製しても良い。

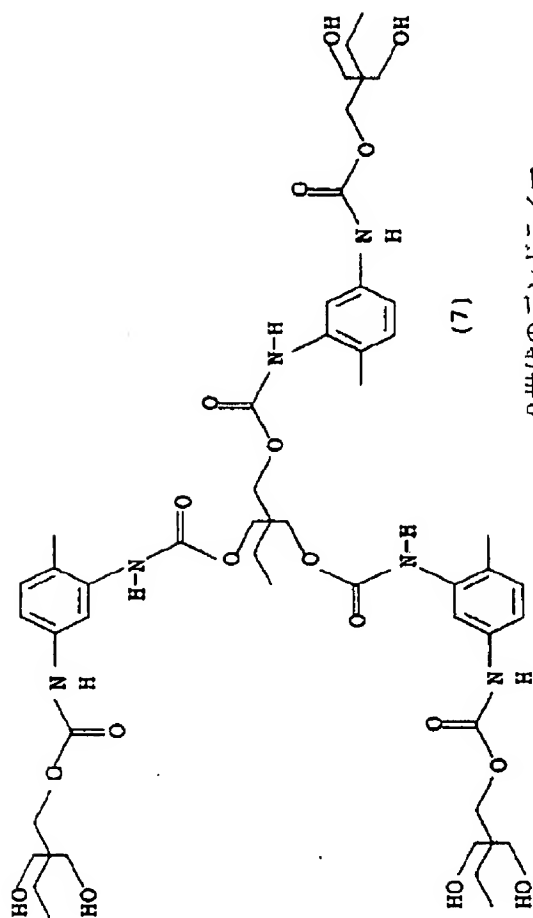
本発明の樹枝状ポリウレタンの製造において、収束(convergent)方法と広がり(divergent)方法は区別されるべきである。

広がり方法では、反応開始剤核から始めて、モノマーをこの周囲に世代毎に付加する。この工程で、モノマーが反応開始剤核又はデンドライマーの官能基のみに反応し、お互いには反応しないことが、モノマーの保護基により保証されるに違いない。

収束方法では、個々の枝分かれが初めに合成され、それからそれらが反応開始剤核に連結する。

例として、反応開始剤核としてTMPと、TMP及び2, 4-TDIから合成された前記のモノマーとを含むデンドライマーの広がり合成を、下記の構造式によって示す：

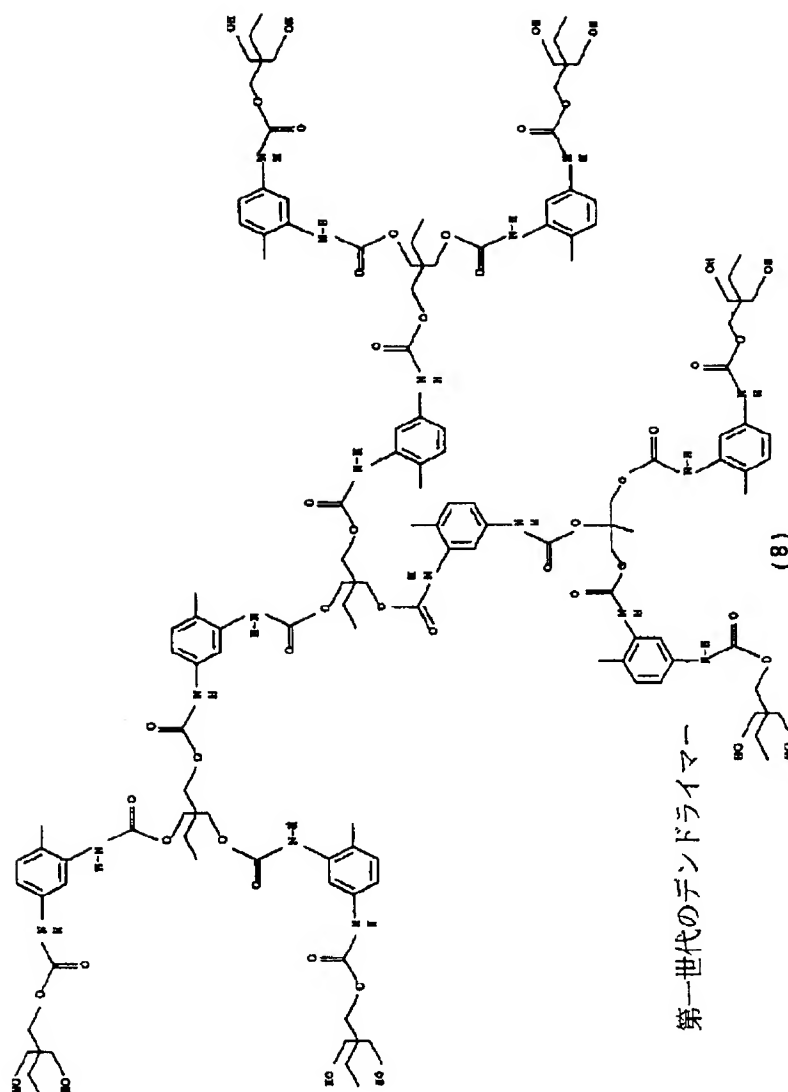




0世代のデンドライマー

1) モノマー (5) の付加

2)  $H^+$ ,  $H_2O$



デンドライマーの遊離ヒドロキシル基にモノマー（５）を付加することにより、デンドライマーの世代をさらに合成することができる。デンドライマー分子の規則的な構造により、各世代の合成に必要なモノマー量を正確に計算することができ、合成に使用することができる。

規定された構造を有するデンドライマーを合成するためには、各世代合成後、反応生成物を単離し、精製し、そして次の世代の合成にこの方法で処理した生成物を使用することが有利である。樹枝状ポリウレタンは溶液中で有利に製造され、前記の溶媒を用いることができる。

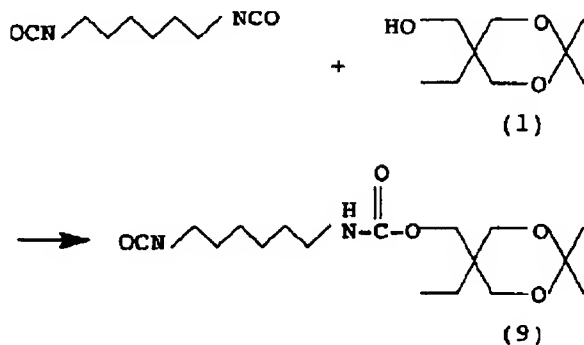
反応を促進するために、前記ウレタン化触媒を用いることができる。

樹枝状ポリウレタンの収束合成、即ち反応開始剤核に付加する枝の合成は、原理的には同じ方法で可能である。

前記のモノマーを使用する場合、樹枝状ポリウレタン収束合成では、2個のOH基と1個のキャップされたNCO基を有するモノマー単位が、出発分子として使用されるであろう；例えば分子(4)と世代毎にグラフト化されるモノマー(5)。さらなるモノマーの付加は前記のように行われる。この方法で合成されたブロック化されたヒドロキシル基を含む枝を、開始モノマーのNCO基を活性化した後、H-官能反応開始剤核に付加する。末端ヒドロキシル基の活性化後、その構造が上記広がり法で製造されたデンドライマーに完全に対応する。

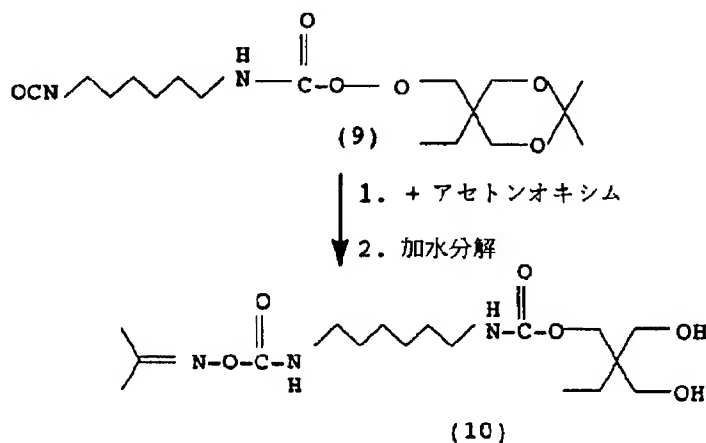
A(B)<sub>n</sub> (A、B及びnは前記と同義)タイプのモノマーの製造は、本発明で 사용할 ことができるイソシアネートの例示から明らかなように、脂肪族イソシアネートを用いても可能である。例として、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)とキャップされたトリメチロールプロパンからのこの種のモノマーの製造は、ここに記載されなければならない。HDIの2個のNCO基の反応性は同一であるので、モノウレタンを製造するために過剰のキャップされたアルコールを使用すべきである。キャップされたアルコールとジイソシアネートのモル比は、アルコール1に対してジイソシアネートが少なくとも3、特に少なくとも5である。これらの条件下で、モノウレタンを与える反応は高い選択率、高い収率で進行する。未反応ジイソシアネートは、簡単な方法、例えば蒸留により反応生成物から除去することができる。概略的に、このようなモノマーの製造

を次の様に表すことができる：





TDIに基づくモノマーの場合に示したように、この分子はH-官能性基を持つ反応開始剤核に直接連結することができる。OH基の活性化後、0世代のデンドライマーが得られ、それに分子(9)を順に付加することができる。さらに、遊離NCO基をブロックし、次いでヒドロキシル基を活性化することにより、モノマーを製造することができる。それを、前述と同様の方法で反応させて、高分岐又は樹枝状のポリウレタンを得ることができる。



高分岐及び樹枝状ポリウレタンは、例えば、ポリウレタンラッカー及び塗料或いはポリウレタンフォーム用の高官能性架橋剤として使用することができる。

本発明を、下記の実施例により、さらに詳細に説明する。

### <実施例>

#### [実施例1]

アセトン-キャップトリメチロールプロパン（イソプロピリデン-TMP、(1)）の製造

250 g (1863ミリモル)のトリメチロールプロパンを、750 mlのアセトン、750 mlの石油エーテル30/75及び0.15 gのp-トルエンスルホン酸一水和物と共に25時間還流した。その後、水を50 cmの充填塔を介して21時間に亘って除去した。それから溶液を室温まで冷却し、0.5 gのナトリウムメトキシドを加え、そしてその混合物を室温で1時間攪拌した。次いで、溶液を濾過し、過剰の溶媒を、ロータリーエバポレーターで除去し、残渣を減

圧下15cmのヴィグラーカラム(Vigreux column)を介して蒸留した。

反応生成物は無色の液体で、沸点が71～72℃(0.5ミリバール)であり、その収率は254g、78%であった。

[実施例2]

2,4-TDIとアセトンオキシムからのモノウレタン(2)の製造

232gの2,4-トリレンジイソシアネート(1334ミリモル)を、初めに1330mlの乾燥アセトン中に窒素雰囲気下導入した。48.7gのアセトンオキシム(667ミリモル)を450mlの乾燥アセトン中に溶解し、それを反応溶液中に8時間の間に室温で滴下した。溶液を一晩放置し、翌日ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた結晶性生成物をアセトンで再結晶化させ、石油エーテルで洗浄した。得られたものは、無色固体で、融点が109～111℃であり、その収率は89.2g、54%であった。

[実施例3]

2,4-TDIとイソプロピリデン-TMPからのモノウレタン(5)の製造

87.8gの2,4-トリレンジイソシアネート(504ミリモル)を、まず300mlの石油エーテル30/75に導入した。44.0gの実施例1で得られた生成物を80mlの石油エーテルに溶解し、それを窒素雰囲気中で8時間に亘って室温で滴下した。その溶液を一晩放置し、翌日固形物を吸引下に濾過した。残渣を二度洗浄し、減圧下に乾燥した。得られたものは、無色固体で、融点が135～137℃であり、その収率は81.2g、92%であった。

[実施例4]

2,4-TDI、イソプロピリデン-TMP及びアセトンオキシムからのジウレタン((3)の異性体)の製造

30.0gの実施例3で得られた反応生成物を500mlの乾燥アセトンに溶解させた。これに、6.29gのアセトンオキシムを100mlの乾燥アセトンに溶解した溶液を、窒素雰囲気下2時間に亘って滴下し、次いで、ロータリーエバポレーターで35℃にて濃縮した。残渣を石油エーテル30/75で洗浄し、減圧下に乾燥した。得られたものは、無色固体で、かなり長時間の放置で溶融し

た。その収率は30.5g、83%であった。

#### [実施例5]

2,4-TDI、アセトンオキシム及びイソプロピリデン-TMPからのジウレタン(3)の製造

20gの実施例2で得られた反応生成物及び14.1gの実施例1で得られた反応生成物を、共に160mlの乾燥アセトン中に加え、8μlのジ-n-ブチル錫ジラウレートを加え、そしてこの溶液を45℃で16時間攪拌した。この後では、そのIRスペクトルはもはやNCOバンドを示さなかった。溶液をロータリーエバポレーターで35℃にて濃縮し、残渣を石油エーテル30/75でこねた。得られたペースト状のものを洗浄し、減圧下に乾燥した。得られたものを、石油エーテル30/75で洗浄し、それから減圧乾燥した。得られたものは、無色、吸湿性の固体で、その収率は26.9g、79%であった。

#### [実施例6]

ウレタンジオール(4)の製造

15.2gの実施例5で得られた反応生成物を、190mlのメタノール及び45mlの水に溶解し、この溶液に0.04gの蓚酸を加えた。溶液を室温で72時間攪拌した。この溶液から、ロータリーエバポレーターで30℃にてメタノールを除去した。水性残渣を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を硫酸ナトリウムを用いて一晚乾燥し、次いでロータリーエバポレーターで濃縮した。得られたものは、黄色っぽい固体で、融点が53~55℃で、その収率は8.8g、64%であった。

#### [実施例7]

(4)の異性体のウレタンジオールの製造

30.0gの実施例4で得られた生成物を、80mlのメタノール及び20mlの水に溶解し、この溶液に0.09gの蓚酸を加えた。溶液を室温で24時間攪拌した。それから、この溶液から、ロータリーエバポレーターで30℃にてメタノールを大部分除去した。水性残渣を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を硫酸ナトリウムを用いて一晚乾燥し、次いでロータリーエバポレーターで濃縮した

。得られたものは、黄色っぽい固体で、融点が54～56℃で、その収率は14.6g、54%であった。

[実施例8]

2,4-TDI、アセトンオキシム及びジエタノールアミンからのウレタンジオールの製造

6.37g (60.6ミリモル)のジエタノールアミンを100mlの乾燥アセトン中に溶解した。これに、15.0g (60.6ミリモル)の実施例2で得られた反応生成物を120mlの乾燥アセトンに溶解した溶液を、窒素雰囲気中で2時間に亘って室温で滴下した。この溶液を、室温で1時間攪拌し、一晩放置した。その後、溶液をロータリーエバポレーターで35℃にて濃縮し、残渣を少量の乾燥アセトン中に取り出した。得られた溶液を少量の石油エーテル30/75で覆い、3℃で一晩放置した。結晶化生成物を、吸引濾過し、減圧下に乾燥した。得られたものは、無色の固体で、その収率は9.6g、45%であった。

[実施例9]

2,4-TDIとTMPからの高分岐ポリウレタンの製造

9.5gの実施例6で得られた生成物を500mlのメチルエチルケトンに溶解し、25μlのジ-n-ブチル錫ジラウレートを加えた。この溶液を80℃に加熱し、この温度で24時間攪拌した。

得られた固形物を吸引濾過し、メチルエチルケトンで洗浄し、そして減圧乾燥した。標準ポリスチレンを用いるGPC分析により、次の特性値： $M_n = 431$ 、 $M_w = 1066$ 、 $M_w/M_n = 2.48$ 、が得られた。

[実施例10]

2,4-TDIとTMPからの高分岐ポリウレタンの製造

19.0gの実施例7で得られた生成物を500mlのモノクロロベンゼンに溶解した。この溶液を攪拌しながら100℃に加熱し、この温度を3時間維持した。

得られた固形物を吸引濾過し、モノクロロベンゼンで洗浄し、そして減圧乾燥した。GPC分析により、特性値： $M_n = 568$ 、 $M_w = 1292$ 、 $M_w/M_n = 2$

．28、を得た。

[実施例11]

2,4-TDIとジエタノールアミンからの高分岐ポリウレタンの製造

8.8gの実施例8で得られた生成物を500mlのメチルエチルケトンに溶解した。その後、この溶液を80℃に加熱し、この温度で24時間攪拌した。

得られた固形物を吸引濾過し、メチルエチルケトンで洗浄し、そして減圧乾燥した。GPC分析により、特性値： $M_n=1012$ 、 $M_w=1983$ 、 $M_w/M_n=1.96$ 、を得た。

[実施例12]

2,4-TDIとイソプロピリデン-TMPからの0世代のデンドライマー（6）の製造

20.0gの実施例3で得られたモノウレタン（5）を40℃で100mlの乾燥アセトン中に溶解し、2.57gのトリメチロールプロパン及び5 $\mu$ lのジ-n-ブチル錫ジラウレートを加えた。そしてこの溶液を窒素雰囲気下で6時間還流した。この溶液のIRスペクトルには、もはやNCOバンドは存在しなかった。

溶液を濾過し、その後冷却し、ロータリーエバポレーターで45℃にて濃縮した。得られた黄色様油を室温で一晩放置した。その後、それは高粘度のものとなり、そして石油エーテル30/75中でこねて結晶化させた。固形物を石油エーテル30/75で洗浄し、それから減圧乾燥した。得られたものは、15.6gの無色の固体であった。

[実施例13]

OH基の活性化による2,4-TDIとTMPからの0世代のデンドライマー

（7）の製造

12gの実施例12で得られた生成物（6）を80mlのメタノールに溶解し、この溶液に20mlの水と2mlの0.1モル塩酸を加えた。室温に72時間放置し、炭酸ナトリウムで中和し、次いで濾過し、そしてそれからメタノールをロータリーエバポレーターで30℃にて除去した。水性残渣を酢酸エチルで抽出

し、酢酸エチル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、ロータリーエバポレーターで30℃にて濃縮して乾燥物とした。5.4gの黄色様の固体を得た。

[実施例14]

2,4-TDIとTMPからの第1世代のデンドライマー(8)の製造

4.00gの実施例12で得られた反応生成物(7)及び7.90gの実施例3の反応生成物を共に、50mlの乾燥アセトン中に溶解し、2.5μlのジ-n-ブチル錫ジラウレートを加え、そしてこの溶液を窒素雰囲気下で50℃で4時間攪拌した。この溶液のIRスペクトルには、もはやNCOバンドは存在しなかった。

溶液を、ロータリーエバポレーターで35℃にて濃縮し、残渣を80mlのメタノール中に取り出し、5mlの水と1mlの0.1M塩酸を加えて、常温で一晩放置した。過剰の炭酸ナトリウムを加え、次いで溶液を濾過し、そしてそれからメタノールをロータリーエバポレーターで30℃にて除去した。水性残渣を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、ロータリーエバポレーターで30℃にて濃縮して乾燥物とした。反応生成物は黄色様の固体であった。収量は5.8gであった。

[実施例15]

2,4-TDIとTMPからの第2世代のデンドライマーの製造

4.00gの実施例14で得られた反応生成物及び5.75gの実施例3の反応生成物を、70mlのアセトン中に溶解し、3.5μlのジ-n-ブチル錫ジラウレートを加え、そしてこの混合物を窒素雰囲気下で50℃で3時間攪拌した。この溶液のIRスペクトルには、もはやNCOバンドは存在しなかった。溶液を、ロータリーエバポレーターで35℃にて濃縮して乾燥物にした。

2.0gの残渣を80mlのメタノール中に溶解させ、5mlの水と1mlの1M塩酸を加えた。この溶液を室温で24時間攪拌した。過剰の炭酸ナトリウムを加え、次いで溶液を濾過し、そしてそれからメタノールをロータリーエバポレーターで30℃にて除去した。

水性残渣を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、

ロータリーエバポレーターで30℃にて濃縮して乾燥物とした。反応生成物は黄色様の固体であった。収量は0.6gであった。

[実施例16]

HDIとイソプロピリデン-TMPからのモノウレタン(9)の製造

1680g(10モル)のHDI及び0.84gのジ-n-ブチル錫ジラウレート、窒素雰囲気下で攪拌しながら50℃で加熱した。348gの実施例1で得られた反応生成物を、この温度で攪拌しながら、30分に亘って滴下した。滴下終了後、反応混合物をこの温度でさらに30分間放置した。反応生成物から単体のHDIを、165℃、2.5ミリバールの条件で薄層エバポレーターによる蒸留によって、除去した。

得られた反応生成物は下記の特性を有するものであった；

純度：88.6%(GPCによる面積%)

NCO含有量：12.3重量%

粘度(25℃)：1200mPa·s

残留モノマー含有量：<0.2重量%

[実施例17]

HDIとイソプロピリデングリセロールからのモノウレタンの製造

実施例1から得られた反応生成物の代わりに、264g(2モル)のイソプロピリデングリセロール(Fluka AG)を添加した以外、実施例16と同様の手順を行った。

得られた反応生成物は下記の特性を有するものであった；

純度：89%(GPCによる面積%)

NCO含有量：13.7重量%

粘度(25℃)：174mPa·s

残留モノマー含有量：<0.2重量%

[実施例18]

HDI、イソプロピリデン-TMP及びアセトンオキシムからのジウレタンの製造

100 gの実施例16で得られた反応生成物及び50 mgのジ-n-ブチル錫ジラウレートとを、初めに導入し、次いで乾燥アセトンに溶解した等モル量のアセトンオキシムを、窒素雰囲気下で攪拌しながら室温で、15分間に亘って滴下した。滴下終了後、反応混合物を室温でさらに1時間攪拌した。その後、アセトンをロータリーエバポレーターで除去し、反応生成物を、カラムクロマトグラフィによりシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチルを用いて精製した。得られた反応生成物の粘度は、

2140 mPa・s (23℃)であった。

#### [実施例19]

HDI、イソプロピリデングリセロール及びアセトンオキシムからのジウレタンの製造

実施例16から得られた反応生成物の代わりに、100 gの実施例17から得られた反応生成物を使用した以外、実施例18と同様の手順を行った。

#### [実施例20]

ウレタンジオール(10)の製造

20 gの実施例18から得られた反応生成物を最初に導入し、そしてこれに、100 mlのメタノール、20 mlの水及び15 mlの0.1モル塩酸の混合物を加えた。この混合物を30℃で8時間攪拌し、次いで一晩放置した。それを、各50 mlの酢酸エチルで振とうすることにより、3回抽出した。全部の酢酸エチル抽出物を合わせ、これを20 mlの0.1モル炭酸ナトリウム溶液で洗浄し、さらに20 mlの水で2回洗浄した。水層を除去した後、有機層を硫酸ナトリウム上で乾燥した。酢酸エチル除去後、NCO-キャップジオールを得た。加水分解は定量的に行われた。

粘度：1070 mPa・s (23℃)

#### [実施例21]

HDI、アセトンオキシム及びイソプロピリデングリセロールからのウレタンジ

オールの製造



実施例18から得られた反応生成物の代わりに、20gの実施例19から得られた反応生成物を使用した以外、実施例20と同様の手順を行った。

粘度：4740 mPa・s (23℃)

[実施例22]

HDIとTMPからの高分岐ポリウレタン

100gの実施例20で得られた生成物を100mgのジ-n-ブチル錫ジラウレートで処理し、丸底フラスコ内で、窒素雰囲気下110℃で加熱した。

サンプルを2時間毎に採取し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析を行った。生成物のモル質量が連続的に増加することが分かった。

10時間加熱後、モル質量分布を有する生成物を下記の特性値を得た；

融点幅：45～50℃

$M_n$ ：872 g／モル

$M_w$ ：1532 g／モル

$M_w/M_n$ ：1.76

さらに生成物は、出発物質を12.6面積%を含んでいた。

[実施例23]

HDIとグリセロールからの高分岐ポリウレタン

実施例20から得られた反応生成物の代わりに、100gの実施例21から得られた反応生成物を用いた以外、実施例22と同様の手順を行った。

融点幅：48～52℃

$M_n$ ：830 g／モル

$M_w$ ：1161 g／モル

$M_w/M_n$ ：1.40

[実施例24]

反応開始剤核としてTMPを用いるHDIとTMPからの0世代のデンドライマーの製造

1モルの実施例16で得られた反応生成物と50mlの乾燥メチルエチルケトンを初めに導入し、次いで70℃に加熱した。0.3モルのトリメチロールプロ

パンを150mlのメチルエチルケトンに溶解した溶液を、攪拌しながら加え、窒素気流下110℃で15分間攪拌し、そして混合物をさらに70℃で90分間攪拌した。

溶媒を、ロータリーエバポレーターで除去し、残渣をクロマトグラフィによりシリカゲル上で溶離剤として酢酸エチルを用いて分離した。

キャップされたヒドロキシル基を有する0世代のデンドライマー及びその特性値を得た：

粘度（10重量%酢酸ブチル溶液、50℃）：2140mPa・s

元素分析： $C_{57}H_{104}O_{18}$

計算値：C：58.97、H：8.97、N：7.24

実測値：C：58.70、H：9.18、N：6.98

#### [実施例25]

OH基の活性化によるHDIとTMPからの0世代のデンドライマーの製造

10gの実施例24で得られた反応生成物を30mlのメタノール、60mlの水及び13mlの1モル塩酸で処理し、混合物を還流下に8時間攪拌した。

その後、メタノールを、ロータリーエバポレーターで除去し、残渣を100mlのメチルエチルケトン中に採取し、それを、まず15mlの1モル炭酸ナトリウム水溶液で、次いで20mlの水で洗浄した。水層の除去後、有機層を炭酸ナトリウムを用いて乾燥した。

溶媒の除去後、0世代の末端ヒドロキシル基デンドライマーを得た。

粘度：7110mPa・s（10重量%酢酸ブチル溶液、50℃）

元素分析： $C_{48}H_{92}N_6O_{18}$

計算値：C：55.37、H：8.91、N：8.07

実測値：C：55.30、H：9.01、N：7.80

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/02705

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08G 18/10, C08F 283/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08G, C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
-----------	--	-----------------------

A	EP, A2, 0115771 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 August 1984 (15.08.84)  -----	1-20
---	---	------

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier documents but published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which it could be envisaged the publication date of another patent or other special reason (as specified)

"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscore the principles or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, since combinations being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1996 (23.09.96)

Date of mailing of the international search report

24 October 1996 (24.10.96)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

JACK HEDLUND

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

05/09/96

International application No.

PCT/EP 96/02705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0115771	15/08/84	AT-T- 119177	15/03/95
		AU-B- 560604	09/04/87
		AU-A- 2435484	02/08/84
		CA-A- 1244586	08/11/88
		DE-T- 608908	14/06/95
		DE-T- 671429	15/02/96
		DE-D,T- 3486372	29/06/95
		EP-A- 0608908	03/08/94
		EP-A- 0671429	13/09/95
		JP-A- 6093097	05/04/94
		JP-B- 7042352	10/05/95
		US-A- 4507466	26/03/85
		US-A- 4558120	10/12/85
		US-A- 4568737	04/02/86
		US-A- 4631337	23/12/86
		US-A- 4737550	12/04/88
		WO-A- 8402705	19/07/84

---

フロントページの続き

- (72)発明者 グラーフ、ヘルマン  
ドイツ国、D-67112、ムターシュタット、  
ギンスターシュトラッセ、15
- (72)発明者 ヴォルフ、シュテファン  
ドイツ国、D-67117、リムブルガーホー  
フ、カーラーボッシューシュトラッセ、43